SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

精密万能試験機 AGX™-V2　高速引張試験機 HITS™-TX
ダイナミック超微小硬度計 DUH™-210　示差走査熱量計 DSC-60 Plus
走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa™　赤外ラマン顕微鏡 AIRsight™

高度再生処理によるリサイクルプラスチックの物性変化とそれに影響を与える微細構造変化の多角的評価（その1）－容器包装由来リサイクルポリエチレンへの適用例－

西川 祐貴[1]、大城 真愛[1]、太田 充[1]、飯田 栄治[1]、岩﨑 祥子[1]、宮崎 然[1]、牧瀬 貴彦[2]、八尾 滋[3]
1 株式会社島津製作所、2 株式会社富山環境整備、3 福岡大学

ユーザーベネフィット

◆ 汎用的な装置での多角的測定により、成形時のプラスチック内の微細な物理構造の変化を評価することが可能です。
◆ プラスチックの物性と物性に影響を及ぼす要因の把握が可能です。

■はじめに

近年の脱炭素・循環社会に対する意識の高まりを受け、世界中でプラスチックリサイクルへの取り組みが進められています。リサイクルプラスチックの製品適用では機械特性、熱特性の低下、臭い、余寿命の見積もり、品質ばらつき、そしてコストバランスなど、複数の課題が指摘されています。その中でも機械特性の低下は製品の安全性と品質安定性に直結することから、多くの産業で改善すべき課題として認識されています。機械特性低下の原因は使用済みプラスチックの劣化、異物などの影響があると考えられています。劣化は、従来は化学変化による影響が大きな要因とされていましたが、近年、福岡大学の研究成果[1)]より、化学変化だけではなく物理変化の影響も大きいことが分かっています。そしてこの物理変化はプラスチック内部の微細な物理構造の変化が主な影響因子の一つと考えられ、この微細な物理構造を制御する技術として福岡大学が開発した高度再生処理による物性改善の成形技術が注目されています。ここでは、多角的な評価により、高度再生処理によるリサイクルプラスチックの物性改善の有無とその原因について評価しました。

■試験片

材料は容器包装由来のリサイクルポリエチレン（PE）に高度再生処理を行ったペレットおよび未処理のペレットを用いました。なお、この材料には廃棄プラスチックの形状および選別精度など種々の問題からPEにポリプロピレン（PP）成分が20 %程度含まれていることが想定されています。このペレットをプレス成形することでシートを作成し、型抜きすることによりISO527-2 1BならびにASTM D1822 TYPE Lの試験片形状に成形しました。表1に試験片形状と実施した評価を示します。

表 1　試験片形状と実施した評価

試験片形状	実施した評価
ISO 527-2 1B	引張試験、硬さ試験、DSC、FTIR、SPM
ASTM D1822 TYPE L	高速引張試験

（DSC、FTIR、SPMは、応じたサイズ、状態にカットおよび、加工して使用）

■評価内容

まずは高度再生処理が物性に与える影響を確認するために、静的引張試験による破壊ひずみと弾性率、高速引張試験による衝撃特性を評価しました。次に、破壊ひずみ、衝撃特性の変化の要因を考察するため、以下の評価を実施しました。

・ダイナミック超微小硬度計（DUH）：硬さ
・示差走査熱量計（DSC）：結晶化開始温度
・走査型プローブ顕微鏡（SPM）：中間層分布と結晶分布
・フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）：PE中のPPの相分離

■引張試験による破壊ひずみ・弾性率評価

精密万能試験機AGX-V2を用いて引張試験を行いました。伸び計にはビデオ式非接触伸び幅計TRViewXを使用しました。図1に装置外観、図2に試験の様子を示します。また、表2に装置構成と試験条件、図3に試験片の破断までの応力-ひずみ線図、表3に破壊ひずみの測定結果を示します。高度再生処理有の方が処理無に比べて破壊ひずみが増加しました。

図 1　AGX™-V2

図 2　試験の様子

表 2　装置構成と試験条件

精密万能試験機	: AGX-V2
ロードセル	: 500 N
つかみ具	: 空気式平面形つかみ具
伸び計	: TRViewX240S
ソフトウェア	: TRAPEZIUM™X-V
試験速度	: 1 mm/min（弾性率の測定） 50 mm/min（破断までの測定）
標点間距離	: 25 mm
試験数	: n=7
つかみ具距離	: 55 mm

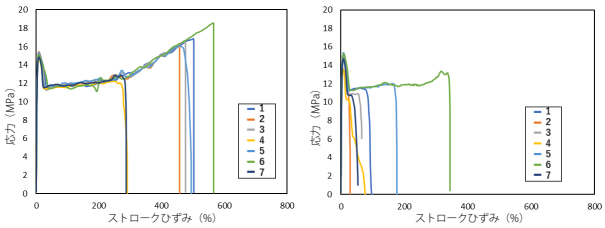


図 3　破断までの応力-ひずみ線図
（左：高度再生処理有、右：高度再生処理無）

表 3　破壊ひずみの測定結果

試験片	破壊ひずみ（%）	試験片	破壊ひずみ（%）
高度再生処理有_1	502.7	高度再生処理無_1	79.73
高度再生処理有_2	457.3	高度再生処理無_2	29.22
高度再生処理有_3	476.1	高度再生処理無_3	54.52
高度再生処理有_4	290.2	高度再生処理無_4	26.64
高度再生処理有_5	494.3	高度再生処理無_5	176.55
高度再生処理有_6	565.7	高度再生処理無_6	344.05
高度再生処理有_7	287.0	高度再生処理無_7	34.44
平均	439.0	平均	106.5
標準偏差	108.1	標準偏差	117.1
変動係数（%）	25	変動係数（%）	110

図4に弾性領域の応力-ひずみ線図を示します。黒色実線が測定結果を表し、赤色実線がひずみ範囲0.05～0.25 %で算出した弾性率の近似直線です。表4に弾性率の測定結果を示します。高度再生処理有の方が処理無に比べて弾性率は低くなりました。

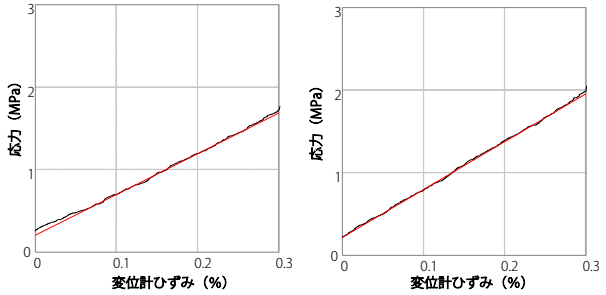


図 4　弾性領域の応力-ひずみ線図
（左：高度再生処理有　右：高度再生処理無）

表 4　弾性率の測定結果

試験片	弾性率（MPa）	試験片	弾性率（MPa）
高度再生処理有_1	578.3	高度再生処理無_1	628.2
高度再生処理有_2	549.6	高度再生処理無_2	579.5
高度再生処理有_3	345.5	高度再生処理無_3	387.5
高度再生処理有_4	253.8	高度再生処理無_4	515.9
高度再生処理有_5	457.7	高度再生処理無_5	636.9
高度再生処理有_6	494.0	高度再生処理無_6	600.9
高度再生処理有_7	622.4	高度再生処理無_7	546.0
平均	471.6	平均	556.4
標準偏差	131.8	標準偏差	86.0
変動係数（%）	28	変動係数（%）	15

■高速引張試験による衝撃特性評価

高速引張試験機HITS-TXを用いて高速引張試験を行いました。図5に装置外観、表5に装置構成と試験条件を示します。試験結果の一例として図6に高度再生処理有と処理無の応力-ひずみ線図を示します。また、表6、表7に各ひずみ速度での降伏応力、破壊ひずみ、破断エネルギーの測定結果を示します。静的特性と同様に、高速引張試験においても、高度再生処理有の方が処理無に比べて破壊ひずみが増加しており、破断エネルギーも増加しました。

表 5　装置構成と試験条件

試験機	: 高速引張試験機 HITS-TX
ロードセル	: 2 kN
つかみ具	: 高速用平板つかみ具
伸び計	: チャック変位計
ソフトウェア	: TRAPEZIUM HITS
試験速度	: 100、10、1 /s
試験数	: n=5
つかみ具間距離	: 40 mm

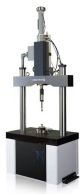


図 5　HITS™-TX

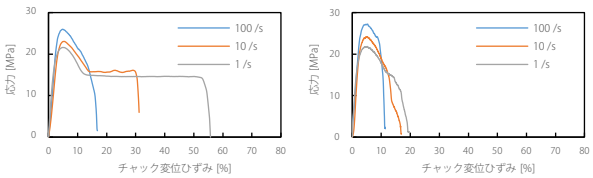


図 6　応力-ひずみ線図（左：高度再生処理有、右：高度再生処理無）

表 6　高度再生処理有の破壊ひずみの測定結果（N=5平均値）

ひずみ速度（/s）		降伏応力（MPa）	破壊ひずみ（%）	破断エネルギー（J）
100	平均値	26.6	18.5	0.349
	標準偏差	0.729	5.01	0.106
	変動係数 (%)	2.74	27.1	30.5
10	平均値	23.0	30.7	0.492
	標準偏差	0.290	6.70	0.131
	変動係数(%)	1.26	21.8	26.6
1	平均値	20.9	51.3	1.03
	標準偏差	0.475	15.8	0.524
	変動係数(%)	2.28	30.9	50.7

表 7　高度再生処理無の破壊ひずみの測定結果（N=5平均値）

ひずみ速度（/s）		降伏応力（MPa）	破壊ひずみ（%）	破断エネルギー（J）
100	平均値	26.5	11.4	0.208
	標準偏差	0.669	2.71	0.0192
	変動係数 (%)	2.53	23.8	9.21
10	平均値	23.9	16.2	0.273
	標準偏差	0.249	3.66	0.0786
	変動係数 (%)	1.04	22.5	28.8
1	平均値	21.3	18.6	0.250
	標準偏差	0.767	4.64	0.0666
	変動係数 (%)	3.61	24.9	26.7

■硬さ評価

ダイナミック超微小硬度計（DUH-210）による硬さ試験を行いました。試験片はISO 527-2 1B試験片を用いました。図7に装置外観、表8に試験条件を示します。本条件はISO/TS 19278（2019）を参考にしています。図8に高度再生処理有と処理無の試験力-深さ線図を示します。また、表9、図9に押込み硬さ（H_{IT}）の測定結果を示します。高度再生処理有の方が処理無に比べてH_{IT}は低いことがわかりました。結果についてt検定（Welch's t検定）を行ったところ、有意水準5 %にて差が見られました。

表 8　試験条件

試験機	: DUH-210
圧子	: バーコビッチ圧子
試験モード	: 負荷・除荷試験
試験力	: 500 mN
負荷/除荷時間	: 30秒
保持時間	: 40秒
試験回数	: 15回（中央の10回を抜粋）
室温	: 23±2 ℃
湿度	: 50±10 %

図 7　DUH™-210

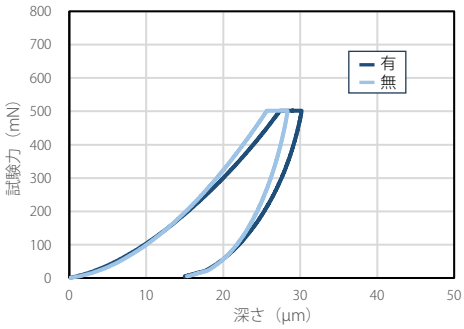


図 8　試験力-深さ線図

表 9　押込み硬さH_{IT}の測定結果（N=10）

試験片	H_{IT}		
	平均値（MPa）	標準偏差	変動係数（%）
高度再生処理有	31.5	2.9	9.2
高度再生処理無	34.3	1.6	4.6

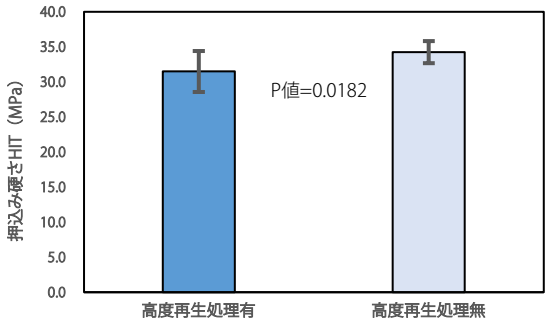


図 9　押込み硬さH_{IT}の測定結果

■熱分析による結晶化開始温度の評価

示差走査熱量計（DSC）による測定結果を示します。試料を加熱・融解させた後の冷却過程の結晶化開始温度に着目しました。高度再生処理有、処理無それぞれ5回ずつ測定を行いました。図10に装置外観を示します。また、表10に測定条件、図11に冷却時の代表的なDSC曲線（青線：高度再生処理有、赤線：処理無）、表11に結晶化開始温度の測定結果を示します。高度再生処理有の方が処理無に比べて結晶化開始温度が低いことが確認されました。なお、ここでは示しませんが加熱過程の融解熱量を比較した結果より、高度再生処理の有無で結晶化度に有意差は見られませんでした。

図 10　DSC-60Plus

表 10　測定条件

装置	：DSC-60Plus
加熱・冷却速度	：10 ℃/min
試料量	：6 mg
雰囲気	：窒素

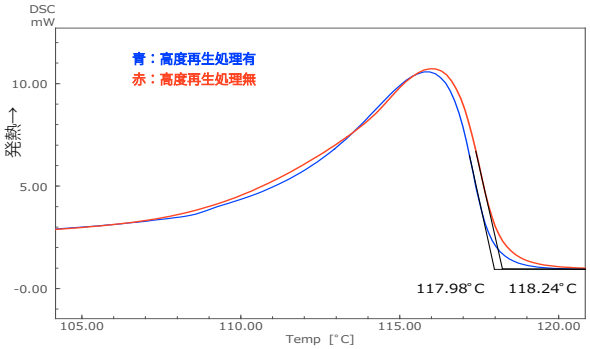


図 11　結晶化におけるDSC曲線（冷却過程）

表 11　測定結果（N=5）

試料	結晶化開始温度（℃）	
	平均値	標準偏差
高度再生処理有	117.93	0.064
高度再生処理無	118.26	0.080

高度再生処理の有無により機械特性、熱特性に差異が見受けられたことから、プラスチック中の微細な物理構造が変化している可能性が考えられます。この変化をミクロな視点で評価するため、タイ分子を含む中間層、結晶分布、PE中のPPの相分離に着目しました。タイ分子と中間層については図24を参照ください。

■SPMによるタイ分子を含む中間層の評価と結晶分布の評価

SPMは、試料表面を微小なプローブで走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察・測定する顕微鏡です。図12に装置外観を示します。ISO 527-2 1B試験片の平行部をクライオミクロトームにより断面加工し、表12の観察条件で測定しました。図13に高度再生処理有の表面形状像・弾性率像を、図14に処理無の表面形状像・弾性率像を示します。

図 12　SPM-Nanoa™

表 12　観察条件

装置	：走査型プローブ顕微鏡　SPM-Nanoa
スキャナ	：中域スキャナ（XY：30 µm、Z：5 µm）
観察モード	：ナノ3Dマッピング™Fast
観察視野	：300 nm×300 nm、100 nm×100 nm、30 nm×30 nm
画素数	：256×256

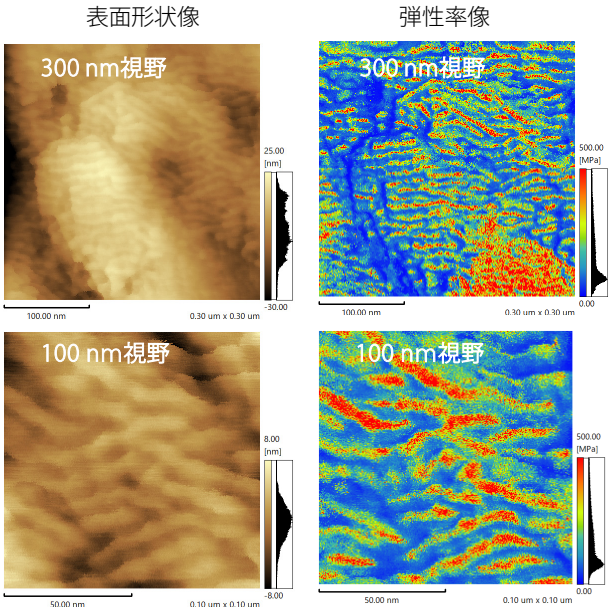


図 13　高度再生処理有の表面形状像・弾性率像

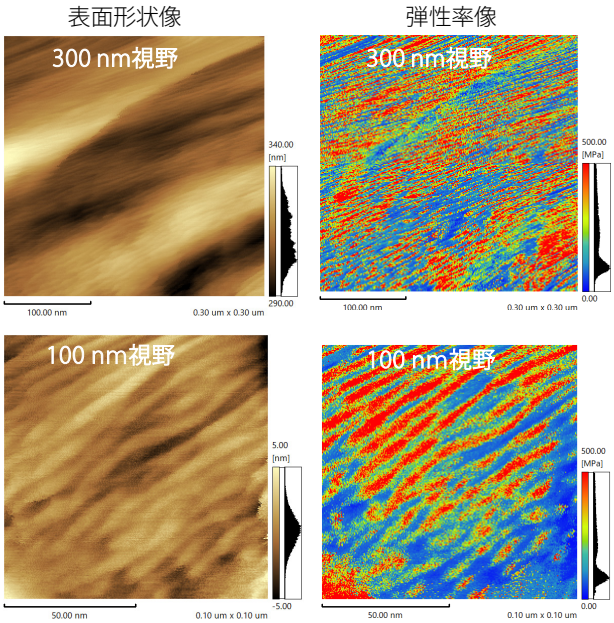


図 14　高度再生処理無の表面形状像・弾性率像

表面形状像から、プラスチック中の微細構造が捉えられており、高度再生処理の有無でラメラ晶の形状が異なることがわかります。

タイ分子を含む中間層の評価を行います。100 nm視野の弾性率像において、0～500 MPaを100 MPa毎に区分けし、各弾性率領域ごとの観察視野に対する面積率を粒子解析ソフトウェアで算出しました。図15に高度再生処理有の各弾性率領域の画像と面積率を、図16に処理無の各弾性率領域の画像と面積率を示します。白色の部分が該当の弾性率の領域を示します。0～100 MPaの領域は非晶層、400～500 MPaの領域はラメラ晶と考えられます。ラメラ晶とラメラ晶の間をつなぐ帯状の領域の弾性率が100～200 MPaであったことから、100～200 MPaの領域がタイ分子を含んだ中間層であると考えられます。100～200 MPaの面積率から、中間層の割合を比較すると高度再生処理有は26.8 %、処理無は15.7 %と、高度再生処理により中間層の面積率が増加したことが確認されました（特許出願中）。なお、この領域はプラスチックの靭性・延性を担う領域と考えられます。

次に結晶分布の評価を行います。非晶層、中間層以外を結晶層と考えた場合、200～500 MPaの領域が結晶層に該当します。このエリアの面積率が高度再生処理有は26.8 %、処理無は26.1 %と大きな違いは見受けられませんでした。一方、図13、図14の300 nm視野の弾性率像を比較すると、ラメラ晶の長さと分布が異なりました。高度再生処理無に比べ、処理有の方がラメラ晶の長手方向の長さは短く、ラメラ晶の厚みは大きく、ラメラ晶間の距離が長いことがわかります。高度再生処理により、成形時にせん断を受けて生じたラメラ晶の配向が緩和したと考えられます。ラメラ晶の形状の差異を評価するため、ラメラ晶を示す400～500 MPaの領域に着目し、300 nm視野の弾性率像に対してフーリエ変換を実施しました。図17にフーリエ変換像を示します。高度再生処理の有無で輝点のパターンが異なります。高度再生処理有では中心付近に円状の領域が存在するのに対し、処理無では帯状の領域が存在し、帯の方向に周期構造があることを示しています。これより、高度再生処理有よりも処理無の方がラメラ晶の配向性が高いと判断できます（特許出願中）。

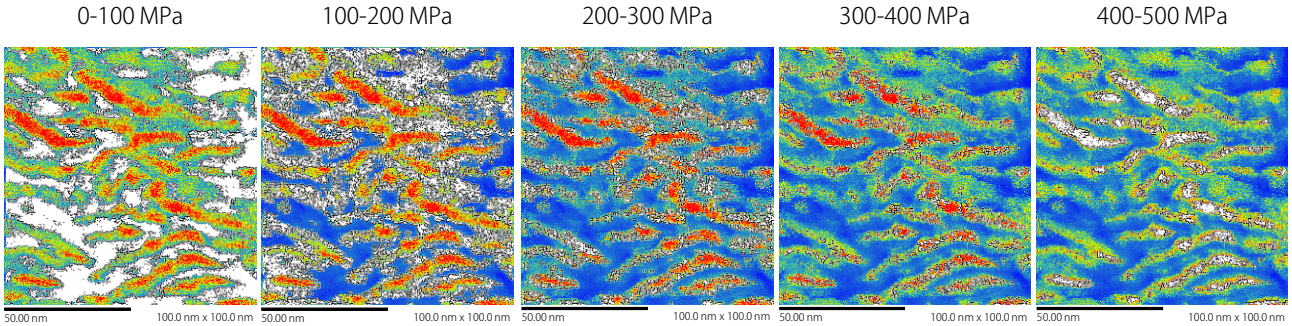


図 15　高度再生処理有の各弾性率領域の面積率

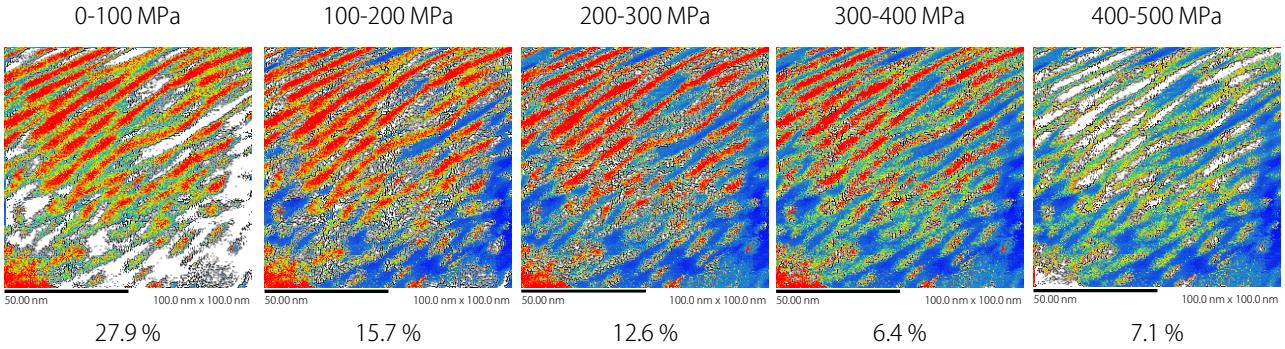


図 16　高度再生処理無の各弾性率領域の面積率

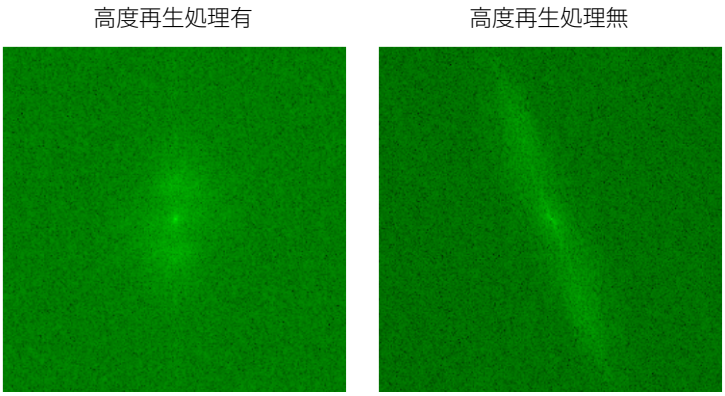


図 17　300 nm視野の弾性率像に対するフーリエ変換像

■FTIRによるPE中のPPの相分離評価

リサイクルプラスチックを評価する中で、プラスチックの材質を把握することは重要です。プラスチックの成分分析には様々な分析機器が用いられており、その中でもFTIRは溶媒に溶解させるなどの複雑な前処理を必要とせず、簡便に分析できる機器として広く利用されています。

ここでは成分の面分布評価を行うため、ミクロトームを用いて15 µm厚の試料切片を作成し、赤外ラマン顕微鏡AIRsightの赤外モードを用いて透過法によるエリアマッピング測定を実施しました。装置の外観を図18に示します。測定は50 µm×50 µmのアパーチャを設定し、450 µm×450 µmの範囲を50 µmステップで実施しました。これにより、設定した測定範囲を隙間なく測定することができます。測定条件と測定範囲の可視観察像を表13および図19に示します。

図 18　IRXross™とAIRsight ™

表 13　測定条件

装置	: IRXross™、AIRsight（赤外モード）
分解	: 8 cm^{-1}
積算回数	: 50回
アポダイズ関数	: Happ-Genzel
アパーチャサイズ	: 50 µm×50 µm
ステップ幅	: 50 µm
マッピング範囲	: 450 µm×450 µm
検出器	: T2SL

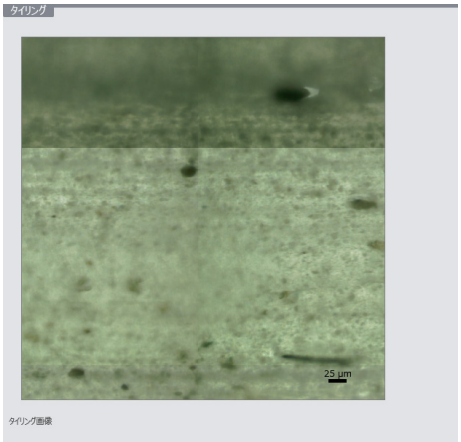


図 19　測定範囲の可視観察像（処理無）

高度再生処理有無の両試料から得られた代表的な赤外スペクトルを図20に示します。処理の有無で赤外スペクトルに大きな違いはないことがわかりました。

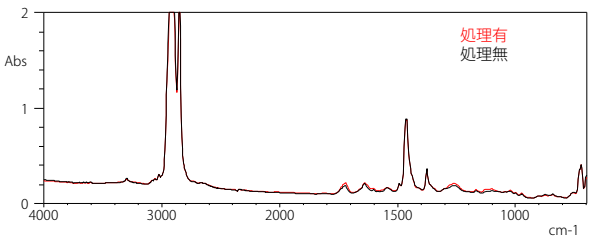


図 20　高度再生処理有無両試料から得られた代表的な赤外スペクトル

次に、ライブラリによる検索結果を図21に示します。FTIRにより成分はPEリッチなリサイクルプラスチックであることが分かりました。一方で、ピークが飽和していない低波数領域の拡大図を確認すると、ポリプロピレン（PP）も含まれていると推定されます（緑色矢印）。

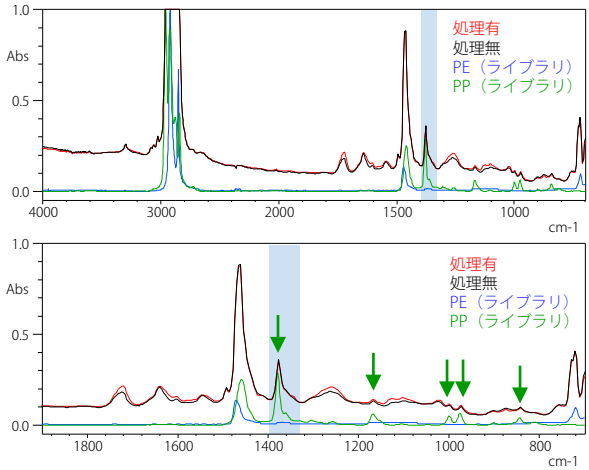


図 21　高度再生処理有の赤外スペクトル検索結果
（上：全体、下：低波数領域の拡大図）

PPなど別成分の偏在は亀裂の起点になり、破断しやすさにつながると考えられます。そこで、今回はPP由来と考えられる1378 cm^{-1}（CH_3対称変角振動）のピーク高さでケミカルイメージを作成しました。n=6で分析したデータのうち、代表的なケミカルイメージを図22および図23に示します。なお、ピーク高さが高いほど赤色で表示されます。

処理有は処理無に比べて、黄色のエリアが多いことから、PPの偏在が少ないと考えられます。一方、処理無は部分的に赤色の領域があり、PPの偏在があると推定されます。このことから、高度再生処理により、成分の偏りが解消されている様子がわかりました。高度再生処理によるリサイクルプラスチックの物性の改善の様子を可視化することができました（特許出願中）。

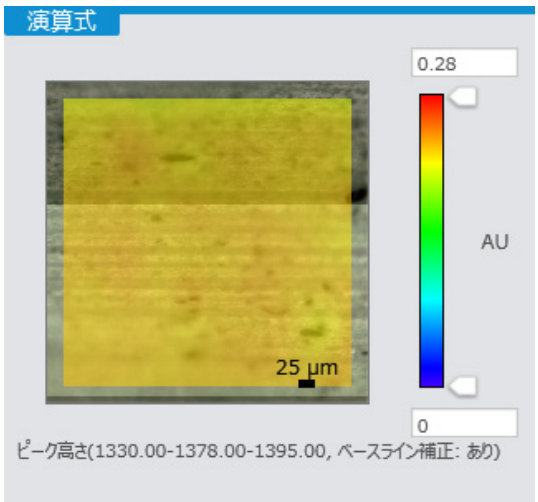


図 22　高度再生処理有のPP成分分布のケミカルイメージ

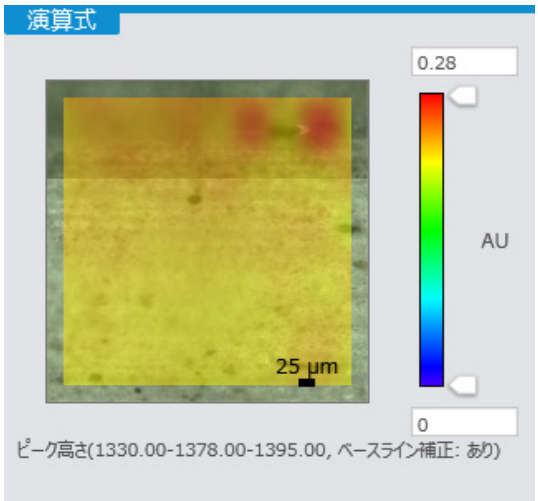


図 23　高度再生処理無のPP成分分布のケミカルイメージ

■ 破断伸び、衝撃特性と微細な物理構造の関連性

SPMの弾性率分布から、高度再生処理によりタイ分子を含んだ中間層の割合が増加したことが分かりました。この領域は靭性・延性を担うエリアです。この変化により破断伸び、衝撃特性が向上したと考えられます。FTIRの結果より、高度再生処理有の場合はPPの凝集が小さいため、PEの分布に連続性があり、結果として破断しにくく、処理無の場合はPPの凝集が大きいため、負荷が加わり変形が発生すると、凝集したPPを起点に破断しやすくなると予想されます。以上より、高度再生処理により、PEの連続性が高まり破断伸び、衝撃特性が向上したと考えられます。上述したタイ分子を含んだ領域の割合の増加、PEの分布の連続性の向上の2つの原因により、破断伸び、衝撃特性が向上したと考えられます。

■ 各評価結果の組み合わせによる微細な物理構造変化の検討

弾性率、H_{IT}は高度再生処理により低下しました。弾性率、H_{IT}は、結晶化度が低ければ低く、また、タイ分子を含んだ中間層は粘性、延性を担うため、タイ分子を含んだ中間層が増えれば低下すると考えられます。弾性率、H_{IT}のみでは、弾性率、H_{IT}の低下の原因が、結晶化度の低下か、タイ分子を含んだ中間層の増加なのかを判断することはできません。そのため、DSCの結果とあわせて検討を進めました。DSCの融解熱量の評価から結晶化度に差異は見受けられませんでした。結晶化度に大きな差異は無い中で、弾性率、H_{IT}が低下したことから、タイ分子を含んだ中間層の増加が原因と考えられます。SPMの弾性率分布の結果では結晶層の面積率に大きな差異が無く、高度再生処理によりタイ分子を含んだ中間層の面積率は増加しました。弾性率、H_{IT}、融解熱量からの考察とSPM弾性率分布の結果とは一致します。このように弾性率、H_{IT}、融解エネルギーという簡便な評価手段を組み合わせることによってタイ分子を含んだ中間層の変化を評価することが可能と考えられます。

次に、高度再生処理によりDSCの結晶化開始温度が低下しました。これはポリマーの絡み合いが増加することで高分子鎖の運動が抑制されるため、結晶化が遅くなることが原因と考えられます。溶融状態での絡み合いの増加によって結晶化時にタイ分子を含んだ中間層の増加がもたらされたと考えられます。

以上より、弾性率、H_{IT}、融解熱量、結晶化開始温度を組み合わせる評価手段は、微細な物理構造の変化を感度良く捉える簡便な評価手段として有効と考えられます。この評価手段の妥当性をSPMの弾性率分布評価によって確認できました。

プラスチックの微細な物理構造変化の評価は一般的にはX線小角散乱、放射光X線、TEMなど大規模な設備での評価が求められます。しかし、今回の事例のように汎用的な評価を組み合わせることによって、微細な物理構造の推定ができることを示すことができました（特許出願中）。

■ 各評価法の有効性と特徴

高速引張試験は高速度における応力-ひずみ線図が取得できるため、衝突・落下シミュレーションに必要な応力-ひずみ線図が取得できます。リサイクルプラスチックの製品への採用検討段階において、安全に関する材料特性を評価可能です。

硬さ試験は微細な物理構造の変化を捉える上で高感度な評価手段です。また、簡易的にシート状のサンプルを準備すれば評価可能なため、製造の前段階で使用材料の特性を予測するための指標にも使用できます。

熱分析の結晶化開始温度の評価はポリマーの絡み合いの差異を見積もる有効な評価手段です。また、形状を選ばず、前処理も比較的簡単なため、製造の各プロセスにおける材料の結晶性、熱特性の評価に有効です。

赤外ラマン分光はミクロン領域の相分離構造を可視化できます。材料選択、ブレンド、製造条件の調整による物性変化の原因把握を行う上で有効です。また、ここではデータは示しませんが、AIRsightは赤外分光と同軸でラマン分光の評価が可能であり、一度に多角的な評価が可能です。

SPMはサブミクロン領域の物理構造を可視化し、微細な物理構造の変化を直接把握できる評価手段です。材料選択、ブレンド、製造条件の調整による物性変化の原因把握を行う上で有効です。

■ まとめ

高度再生処理により破断伸び、衝撃特性が向上したことが分かりました。高度再生処理により、タイ分子を含んだ中間層の割合の増加、PEの分布の連続性の向上の2つの原因により、破断伸び、衝撃特性が向上したと考えられます。弾性率、H_{IT}、融解熱量、結晶化開始温度の評価の組み合わせは微細な物理構造の変化を感度良く捉える簡便な評価手段として有効と考えられます。

■ 参考：高分子溶融時の絡み合いと冷却後の結晶のイメージ[2)]

参考として、本文中でご説明している高分子の集合状態についてイメージ図を下に示します。高度再生処理により分子の絡み合いが増加すると結晶化後、タイ分子が増加することを表しています。

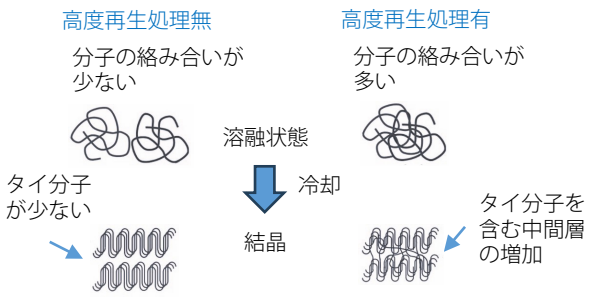


図 24　高分子の集合状態のイメージ

<参考文献>

1) 八尾 滋，　冨永 亜矢：プラスチックマテリアルに関する新しい技術展開，廃棄物資源循環学会誌，**29**, 2, pp.116-124（2018）

2) 廃プラスチックの現在と未来，日本エネルギー学会，p.147

DUH、AGX、TRAPEZIUM、HITS、IRXross、AIRsight、SPM-Nanoaおよびナノ3Dマッピングは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
https://www.an.shimadzu.co.jp/

01-00867-JP　初版発行：2025年 3月

島津コールセンター　0120-131691

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

© Shimadzu Corporation, 2025

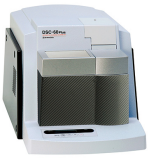
> アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。

> オートグラフ AGX-V2 シリーズ
精密万能試験機

> HITS-X シリーズ
高速衝撃試験機

> DUH-211/DUH-211S
ダイナミック超微小硬度計



> DSC-60 Plusシリーズ
示差走査熱量計

> AIRsight™
赤外ラマン顕微鏡

> SPM-Nanoa
走査型プローブ顕微鏡/原子間力顕微鏡

関連分野

> 化学

> プラスチック-化学

> 価格お問い合わせ

> 製品お問い合わせ

> 技術お問い合わせ

> その他お問い合わせ